

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011381293 **Image available**

WPI Acc No: 1997-359200/ 199733

Stabiliser for polyvinyl chloride resin - contains zinc soap, trimethylol and diglycidyl ether for uniform dispersion in substrate resin

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9151288	A	19970610	JP 95310828	A	19951129	199733 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95310828 A 19951129

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9151288	A		4		

Abstract (Basic): JP 9151288 A

Stabiliser (I) for polyvinyl chloride (PVC) resin (II) comprises (A) zinc soap(s); (B) trimethylol(s) of formula (1); (C) diglycidyl ether(s) of formula (2). R1 = organic residue having 5 or more carbon atoms, and; R2 = alkylene, polyoxyalkylene. Composition comprising (I) and (II) is also claimed.

USE - (I) is useful as stabiliser for PVC resin(s) not causing zinc burning by heating.

ADVANTAGE - Using (B) and/or (C) with (A), zinc burning of resin composition(s) can be avoided. (A) is dispersed in substrate resin(s) uniformly by using (B) and/or (C).

Dwg.0/0

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19) 【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁 (J P)	Japan Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報 (A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平 9 - 151288	Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 151288
(43) 【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成 9 年 (1997) 6 月 10 日	1997 (1997) June 10 days

Public Availability

(43) 【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成 9 年 (1997) 6 月 10 日	1997 (1997) June 10 days

Technical

(54) 【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
ポリ塩化ビニル用安定剤	STABILIZER FOR POLYVINYL CHLORIDE
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
C08L 27/06 KGX	C08L 27/06 KG X
C08K 5/053 KGT	C08K 5/053 KG T
5/098	5/098
5/15 KHC	5/15 KHC
C08L 63/00 NJN	C08L 63/00 NJN
【FI】	[FI]
C08L 27/06 KGX	C08L 27/06 KG X
C08K 5/053 KGT	C08K 5/053 KG T
5/098	5/098
5/15 KHC	5/15 KHC
C08L 63/00 NJN	C08L 63/00 NJN
【請求項の数】	[Number of Claims]
2	2
【出願形態】	[Form of Application]

OL

OL

【全頁數】

[Number of Pages in Document]

4

4

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21) 【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平 7 - 310828

Japan Patent Application Hei 7 - 310828

(22) 【出願日】

(22) [Application Date]

平成 7 年 (1995) 11 月 29 日

1995 (1995) November 29 days

Parties**Applicants**

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000005968

000005968

【氏名又は名称】

[Name]

三菱化学株式会社

**IMITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (DB
69-056-6740)**

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2

Inventors

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

後藤 邦夫

Goto Kunio

【住所又は居所】

[Address]

大阪府枚方市香里ヶ丘 11 - 35 - 30

Osaka Prefecture Hirakata City Korigaoka 11 - 35 - 30

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

衣笠 一成

Kinugasa Kazushige

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱
化学株式会社内Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2
Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740)

(72) 【発明者】

【氏名】

相浦 真人

【住所又は居所】

大阪市中央区伏見町四丁目 1 番 1 号 三菱化学株式会社大阪支社内

(72) 【発明者】

【氏名】

樋口 博史

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱化学株式会社内

Agents

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

長谷川 曜司

Abstract

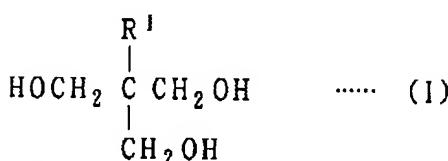
(57) 【要約】

【課題】

ポリ塩化ビニルの着色抑制性及び溶解・分散性にすぐれた安定剤を得る。

【解決手段】

(1)亜鉛石ケン、ならびに(2)下記一般式(I)



【化 1】

(72) [Inventor]

[Name]

Ainoura Makoto

[Address]

Osaka City Chuo-ku Fujimi town 4 -Chome 1-1 Mitsubishi Chemical Corporation inside of (DB 69-056-6740) Osaka subsidiary

(72) [Inventor]

[Name]

Higuchi Hiroshi

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Hasegawa Koji

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

discoloration suppression characteristic of polyvinyl chloride and stabilizer which is superior indissolving *dispersibility are obtained.

[Means to Solve the Problems]

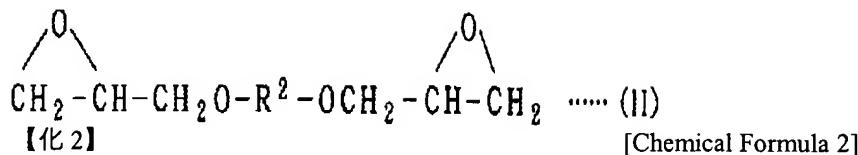
(1) zinc soap、 and (2) below-mentioned General Formula (I)

[Chemical Formula 1]

(式中、R¹ は、炭素数 5 以上の有機残基を示す)で示されるトリメチロール類および/またtrimethylol and/or below-mentioned General Formula which are shown with (In Formula, R¹ shows organic residue of

は下記一般式(II)

carbon number 5 or greater.) (II)



(式中、 R^2 はアルキレン基もしくはポリオキシアルキレン基を示す)で示されるジクリジルエーテル類、を含有してなるポリ塩化ビニル用安定剤。

Containing di Castanea crenata Sieb. et Zucc. Jill ethers, which is shown with (In Formula, R^2 shows alkylene group or polyoxyalkylene group.), stabilizer. for the polyvinyl chloride which becomes

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】

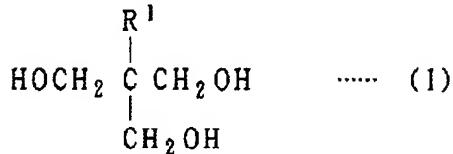
[Claim 1]

(1)亜鉛石ケン、ならびに(2)下記一般式(I)

(1) zinc soap, and (2) below-mentioned General Formula (I)

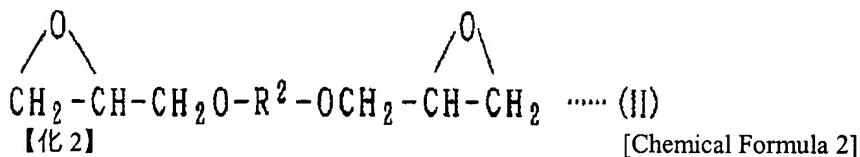
【化1】

[Chemical Formula 1]



(式中、 R^1 は、炭素数 5 以上の有機残基を示す)で示されるトリメチロール類および/または下記一般式(II)

trimethylol and/or below-mentioned General Formula which are shown with (In Formula, R^1 shows organic residue of carbon number 5 or greater.) (II)



(式中、 R^2 はアルキレン基もしくはポリオキシアルキレン基を示す)で示されるジクリジルエーテル類、を含有してなるポリ塩化ビニル用安定剤。

Containing di Castanea crenata Sieb. et Zucc. Jill ethers, which is shown with (In Formula, R^2 shows alkylene group or polyoxyalkylene group.), stabilizer. for the polyvinyl chloride which becomes

【請求項 2】

[Claim 2]

ポリ塩化ビニルに請求項 1 記載のポリ塩化ビニル用安定剤を配合してなるポリ塩化ビニル組成物。

Combining stabilizer for polyvinyl chloride, which in polyvinyl chloride is stated in the Claim 1 polyvinyl chloride composition. which becomes

Specification**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明はポリ塩化ビニル用安定剤に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ポリ塩化ビニルは、熱あるいは紫外線等により脱塩酸反応を起こし、主鎖中に二重結合を生じることはよく知られている。

そして、このとき 6 個以上の二重結合が共役すると、ポリ塩化ビニルに発色が見られることもよく知られている。

また、加工工程における塩酸の脱離は、作業上の安全のため、さらには機械金属の腐食のためにも、抑制しなければならない。

【0003】

そこで、発生する塩化水素の捕促を目的に、金属系安定剤が添加され、工業的に採用され、効果をあげてきた。

なかでも金属石ケン類は代表的な安定剤であり、ポリ塩化ビニルのあらゆる成形物中に添加されている。

しかし、安定剤の毒性が注目され、限られた金属(Zn, Ca, Ba など)の安定剤に絞られてきており、その効果から亜鉛石ケンを含む安定剤が最も一般的である。

ところが、亜鉛石ケンを主体とする安定剤配合では、いわゆるジンクバーニングと呼ばれる、黒化現象の誘発を避けることができない。

したがって、亜鉛石ケンに関する補助安定剤の検討が試みられており、その一つとしてペンタエリスリトールが挙げられる。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、ペンタエリスリトールを用いた場合、溶解・分散性に難があり、極めて粗い分散を呈し、必ずしも満足すべきものとはいえない。

[Description of the Invention]**[0001]****[Technological Field of Invention]**

this invention regards stabilizer for polyvinyl chloride.

[0002]**[Prior Art]**

As for polyvinyl chloride, hydrogen chloride elimination reaction happens by heat or ultraviolet light etc, it is informed well that double bond is caused in main chain.

When and, this time double bond of 6 or more does conjugation, also what you can see coloration in polyvinyl chloride is well known.

In addition, for safety of in operation, furthermore, you must control removal of hydrochloric acid in fabrication process, even for corroding machine metal.

[0003]

Then, trapping hydrogen chloride which occurs metallic stabilizer was added by the objective, was adopted by industrially, increased effect.

metal soap with representative stabilizer, are added in all molded article of polyvinyl chloride even among them.

But, toxicity of stabilizer is observed, stabilizer which has been squeezed by stabilizer of metal (Zn, Ca, Ba etc) which is limited, includes the zinc soap from effect is most general.

However, with stabilizer-blended which designates zinc soap as main component, it is called so-called zinc burning, inducement of blackening phenomena is avoided, it is not possible.

Therefore, examination of auxiliary stabilizer regarding zinc soap is tried, can list pentaerythritol as one.

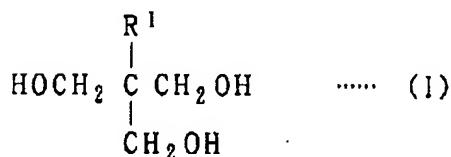
[0004]**[Problems to be Solved by the Invention]**

But, when pentaerythritol is used, there is a difficulty in dissolving*dispersibility, quite displays rough dispersion, those which always it should be satisfied it cannot say.

そこで、本発明者らは、上記黒化現象を低下、防止し、かつ溶解・分散性を向上させた安定剤を得るべく、種々検討を行ない本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、(1)亜鉛石ケン、ならびに(2)下記一般式(I)

【0005】



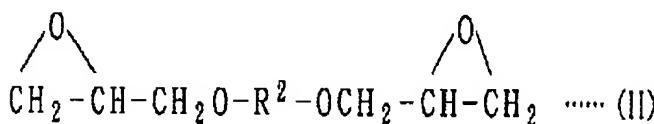
【化3】

【0006】

(式中、R¹は、炭素数5以上の有機残基を示す)で示されるトリメチロール類および/または下記一般式(II)

【0007】

【化4】



【0008】

(式中、R²はアルキレン基もしくはポリオキシアルキレン基を示す)で示されるジクリジルエーテル類、を含有してなるポリ塩化ビニル用安定剤にある。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明の安定剤においては、亜鉛石ケンとともに、下記一般式(I)で示されるトリメチロール類および/または一般式(II)で示されるジグリシルエーテル類が用いられる。

【0010】

【化5】

Then, in order that above-mentioned blackening phenomena it decreases, prevents these inventors, at same time dissolving *dispersibility it obtains stabilizer which improves, it examined various and arrived in this invention.

As for gist of namely, this invention, (1) zinc soap, and (2) below-mentioned General Formula (I)

【0005】

【Chemical Formula 3】

【0006】

trimethylol and/or below-mentioned General Formula which are shown with (In Formula, R¹ shows organic residue of carbon number 5 or greater.) (II)

【0007】

【Chemical Formula 4】

【0008】

Containing di Castanea crenata Sieb. et Zucc. Jill ethers, which is shown with (In Formula, R² shows alkylene group or polyoxyalkylene group.), there is a stabilizer for polyvinyl chloride which becomes.

【0009】

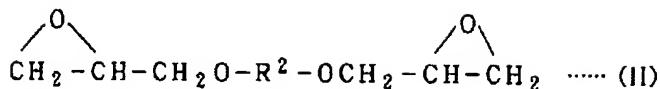
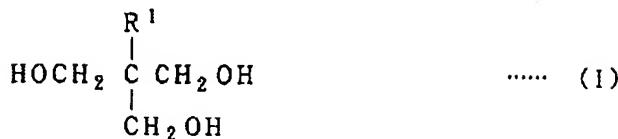
【Embodiment of the Invention】

Below, this invention is explained in detail.

First, with zinc soap, it can use diglycidyl ether which are shown with the trimethylol and/or General Formula (II) which are shown with below-mentioned General Formula (I) regarding stabilizer of this invention.

【0010】

【Chemical Formula 5】



【0011】

上記一般式(I)において、 R^1 は炭素数 5 以上のアルキル基等の有機残基を示し、好ましくは炭素数 6~16 程度である。

たとえば、トリメチロールヘキサン、トリメチロールオクタン、トリメチロールヘプタデカン等が挙げられる。

一方、一般式(II)において、 R^2 はアルキレン基もしくはポリオキシアルキレン基を示し、これらの炭素数は好ましくは 4~12 程度である。

【0012】

たとえば、1,6-ヘキサンジオールジグリシルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシルエーテル等が挙げられる。

これらのトリメチロール類および/もしくはジグリシルエーテル類は亜鉛石ケン 1 重量部に対し 0.1~3 重量部程度用いるのが一般的であり、あまり少ないと着色抑制性及び溶解分散性が不十分となるが、特に制限されない。

【0013】

本発明に係る安定剤は、従来の安定剤を用いる常法に従いポリ塩化ビニルに配合しうる。

配合時に亜鉛石ケンとともに添加してもよいし、予め亜鉛石ケンと混合し、ついで配合してもよい。

また、ポリ塩化ビニルとしては、単独重合体に限らず、少量の酢酸ビニル、塩化ビニリデン等との共重合体であってもよい。

また、DOP 等の可塑剤を添加した軟質ポリ塩化ビニルであってもよい。

本発明の安定剤のポリ塩化ビニルへの配合量も、常法によることができ、通常、ポリ塩化

[0011]

In above-mentioned General Formula (I), R^1 shows alkyl group or other organic residue of the carbon number 5 or greater, it is a preferably carbon number 6~16 extent.

You can list for example trimethylol hexane, trimethylol octane, trimethylol heptadecane etc.

On one hand, R^2 shows alkylene group or polyoxyalkylene group in General Formula (II), these carbon number are preferably 4~12 extent.

[0012]

You can list for example 1,6-hexanediol diglycidyl ether, 1,4-butanediol diglycidyl ether etc.

0.1 - 3 parts by weight extent being general as for these trimethylol and/or diglycidyl ether vis-a-vis the zinc soap 1 part by weight to use, when it is little excessively, discoloration suppression characteristic and melt dispersion characteristic become insufficient, but especially it is not restricted.

[0013]

It can combine stabilizer which relates to this invention, to polyvinyl chloride in accordance with conventional method which uses conventional stabilizer.

With zinc soap it is possible to add when combining and, it mixes with zinc soap is possible to combine beforehand, next.

In addition, it is good even with copolymer of vinyl acetate, vinylidene chloride etc of the trace not just homopolymer as polyvinyl chloride.

In addition, it is good even with flexible polyvinyl chloride which adds DOP or other plasticizer.

It is general also blended amount to polyvinyl chloride of stabilizer of this invention, to be possible with conventional

ビニル 100 重量部に対し 0.1~5 重量部程度から選ぶのが一般的である。

【0014】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

ポリ塩化ビニル 100 重量部に対し、亜鉛石ケン 2 重量部、予めドライブレンドして調製されたカルシウム石ケン 1 重量部並びに表 1 に示すトリメチロール類もしくはジクリシジルエーテル類よりなる安定剤を添加し、ロール表面温度 150 ± 5 deg C に設定したミキシングロール(4in×8in)・回転比 1:1.25 を使用し、充分に切り返しを行いつつ 5 分間混練して、0.5mm 厚のシートを作成した。

これを、20mm×100mm の短冊に切り出し、160 ± 5 deg C のギヤーオーブンで 2 時間加熱した。

途中 15 分ごとに加熱シートを取り出し、色変化を観察するとともに、カラーコンピューターで測色した。

【0015】

測色は、次の方法によった。

すなわち、スガ試験機(株)製測色色差計「SM-4 カラーコンピューター」、および「色解析用ソフトウェア;Purity-I84」を用いてシートの測色を行なった。

すなわち、受光径 10mm で標準白色板を反射板として、反射光を測定した。

この際、試料シートの異なった 3 力所を測定し、その平均値を求めた。

試料シートの着色の表示は、XYZ 表示系及び Lab 表示系の白色度（以後、W(Lab)）に基づいて表示した。

試料シートの着色を表示した表中の記号は次の通りである。

【0016】

W_0 : 加熱前のシートの W(Lab)

T_e : ジンクバーニングの現れた加熱時間

W_m : ジンクバーニングの現れる前の加熱時間

method, to choose from 0.1 - 5 parts by weight extent usually, vis-a-vis polyvinyl chloride 100 parts by weight.

[0014]

[Working Example(s)]

Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example .

Working Example 1

Vis-a-vis polyvinyl chloride 100 parts by weight, zinc soap 2 parts by weight, dry blend doing beforehand, while adding stabilizer which consists of trimethylol or diglycidyl ethers which it shows in calcium soap 1 parts by weight and Table 1 which are manufactured mixing roller which is set to roll surface temperature 150 ± 5 deg C (4 inX 8in) * using rotary Comparative Example 1:1.25, cutting in the satisfactory and returning 5 min kneading, it drew up sheet of 0.5 mm thickness.

It cut this, in strip of 20 mm X 100 mm, 160 ± 2 hours heated with the gear oven of 5 deg C.

As heating sheet is removed to every halfway 15 min, color change is observed, colorimetry it did with color computer.

[0015]

colorimetry depended on following method.

colorimetry of sheet was done namely, Suga Test Instruments Co., Ltd. (DB 69-070-8508) make making use of the colorimetry color difference meter "SM-4 color computer", and "software—;Purity-I84 for color analysis".

reflected light was measured with namely, incident light diameter 10 mm with standard white sheet as deflector.

In this case, 3 place where specimen sheet differs were measured, mean was sought.

It indicated indication of coloration of specimen sheet, on basis of degree of whiteness {From now on, W (Lab) } of XYZ display system and Lab display system.

signal of in the table which indicates coloration of specimen sheet is as follows.

[0016]

W of sheet before W_0 : heating (Lab)

heating time where T_e : zinc burning appears

Before W_m : zinc burning appears, W in heating time (Lab)

における W(Lab)

T_1 : 最低の W(Lab)に達した加熱時間

W_1 : 最低の W(Lab)

$\lambda_d(O)$: 加熱前のシートの主波長

$\lambda_d(f)$: 120 分間加熱したシートの主波長

なお、上記 W(Lab)は次式により求めた。

【0017】

【数 1】

$$W(Lab) = 100 - \{(100-L)^2 + a^2 + b^2\}^{1/2}$$

$$L = 10Y^{1/2}$$

$$a = 17.5 \{(1.02X) - Y\} / (Y^{1/2})$$

$$b = 7.0 \{Y - (0.847Z)\} / (Y^{1/2})$$

【0018】

ここで、X、Y および Z は三刺激値をあらわす。

結果を表 1 に示す。

【0019】

【表 1】

表 1

安定剤	phr	w_0	T_e (min)	w_m	T_1 (min)	w_1	$\lambda_d(O)$ (nm)	$\lambda_d(f)$ (nm)
Ca/Zn(1/2)03	—	80	45	65	120	71	576	480
TMH	0.5	80	75	67	120	3	572	480
	1.0	79	105	46	120	9	567	480
TMO	0.5	80	75	68	120	7	567	480
	1.0	80	105	65	120	15	567	480
TMHD	0.5	80	90	64	120	9	566	480
	1.0	81	120	63	120	65	562	575
HDGE	0.5	78	120	66	120	45	570	578
	1.0	79	—	—	120	69	568	575
BDGE	0.5	77	105	67	120	33	570	578
	1.0	79	—	—	120	66	569	576

heating time which reaches to W (Lab) of T_1 : minimum

W of W_1 : minimum (Lab)

$\lambda_d(O)$: main wavelength of sheet before heating

The $\lambda_d(f)$: 120 min main wavelength of sheet which is heated

Furthermore, it sought above-mentioned W (Lab) with next formula.

【0017】

【Mathematical Formula 1】

$$W(Lab) = 100 - \{(100 - L)^2 + a^2 + b^2\}^{1/2}$$

$$L = 10Y^{1/2}$$

$$a = 17.5 \{(1.02X) - Y\} / (Y^{1/2})$$

$$b = 7.0 \{Y - (0.847Z)\} / (Y^{1/2})$$

【0018】

Here, X, Y and Z display tristimulus value.

Result is shown in Table 1.

【0019】

【Table 1】

【0020】

[0020]

			TMH : トリメチロールヘキサン		
TMH : trimethylol hexane					
TMO : トリ			メチロールオクタン		
TMO : tri			methylol octane		
T T	MHD MHD	: ト : jp ⁷	リ jp ⁹	メチロールヘ To methylol	プタデカン P' tade can
テル テ jp11					

BDGE:1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル

【0021】

なお、本発明の安定剤を用いた場合には、溶解・分散性が向上し、肉眼による観察では、粗い分散の存在は確認されなかった。

表1に示されるように上記トリメチロール類もしくはジグリシジルエーテル類を~1重量部(すなわち~1phr)添加しても、加熱2時間までにいわゆるジンクバーニングが現われたが、2~3重量部(2~3phr)を増加させることにより、抑制することができた(なお、亜鉛石ケンの添加量2重量部(2phr)は、ジンクバーニング抑制の点に主眼をおいたため、最も一般的な場合より亜鉛過剰の配合となっている。)。

【0022】

実施例 2

実施例1において、ポリ塩化ビニルに可塑剤20重量部を添加した以外は、実施例1と同様にして、テストしたところ、軟質ポリ塩化ビニルにおいても、実施例1と同様な着色抑制及び溶解・分散性の向上が確認された。

【0023】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリ塩化ビニルの着色を抑制し、かつ溶解・分散性の向上した安定剤を得ることができる。

BDGE:1, 4- butanediol diglycidyl ether

[0021]

Furthermore, when stabilizer of this invention is used, dissolving*dispersibility improved, in observation, did not verify existence of roughdispersion with naked eye .

As shown in Table 1, - 1 part by weight (Namely - 1 phr) adding above-mentioned trimethylol or diglycidyl ether, so-called zinc burning appeared to heating 2 hours, but 2 - 3 parts by weight (2 - 3 phr) you control it was possible , by increasing, {Furthermore, as for addition quantity 2 parts by weight (2 phr) of zinc soap, in point of zinc burning control main lens it is and fold, most has become combination of the zinc excess from in general case. }.

[0022]

Working Example 2

In Working Example 1, other than adding plasticizer 20 parts by weight to polyvinyl chloride, to similar to Working Example 1, when test it does, regarding flexible polyvinyl chloride, improvement of discoloration suppression and dissolving *dispersibility which are similar to Working Example 1 wasverified.

[0023]

[Effects of the Invention]

According to this invention, coloration of polyvinyl chloride can be controled, the stabilizer where at same time dissolving *dispersibility improves can beacquired.

JP1997151288A

1997-6-10